

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 5 日
Date of Application:

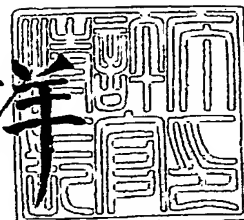
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 1 0 6 7 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 1 0 6 7 4]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



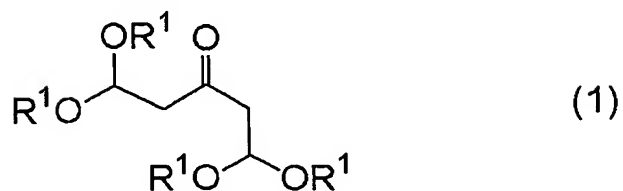
【書類名】 特許願
【整理番号】 TSP040402
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D309/38
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 西野 繁栄
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 弘津 健二
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 島 秀好
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 鈴木 忍
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

酸の存在下、一般式 (1)

【化 1】

(式中、R¹ は、アルキル基を示す。)

で示される 1,1,5,5-テトラアルコキシペンタン-3-オンを環化反応させることを特徴とする、式 (2)

【化 2】



で示される ピラン-4-オンの製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ピラン-4-オンの製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピラン-4-オンの製造法に関する。ピラン-4-オンは、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

【背景技術】

【0002】

従来、ピラン-4-オンを製造する方法としては、例えば、ナトリウムメトキシドの存在下、エーテル中にて、4-メトキシ-3-ブテン-2-オンとギ酸メチルとを反応させてホルミル誘導体のナトリウム塩を析出させ、次いで、これに塩化水素のメタノール溶液を反応させた後に中和及び減圧蒸留して、1,5,5-トリメトキシ-1-ペンテン-3-オンを主成分とする混合物を得、更に、濃塩酸中で一晩放置した後に中和及び抽出して、ピロン-4-オンを製造する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、この方法では、中間体であるホルミル誘導体のナトリウム塩を一旦析出させなければならず、又、取り扱いの難しい塩化水素のメタノール溶液を使用しなければならない上に、反応操作が複雑で、且つ反応時間が極めて長い等、ピラン-4-オンの工業的な製法としては不利であった。

【0003】

【特許文献1】特公昭47-29512号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、即ち、上記問題点を解決し、安価な原料より、簡便な方法によって、高収率でピラン-4-オンを得る、工業的に好適なピラン-4-オンの製造法を提供することである。

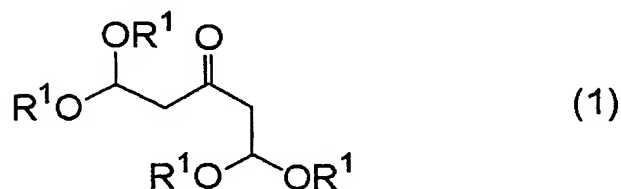
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の課題は、酸の存在下、一般式（1）

【0006】

【化1】



【0007】

（式中、R¹ は、アルキル基を示す。）

で示される1,1,5,5-テトラアルコキシペンタン-3-オンを環化反応させることを特徴とする、式（2）

【0008】

【化2】



【0009】

で示されるピラン-4-オンの製造法によって解決される。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、安価な原料より、簡便な方法によって、高収率でピラン-4-オンを得る、工業的に好適なピラン-4-オンの製造法を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の環化反応で使用する1,1,5,5-テトラアルコキシペンタン-3-オンは、前記の一般式(1)で示される。その一般式(1)において、 R^1 は、アルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

【0012】

本発明の環化反応において使用する酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸類；ギ酸、酢酸等のカルボン酸類；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類が挙げられるが、好ましくは鉱酸類、更に好ましくは塩酸、硫酸が使用される。なお、これらの酸は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

前記酸の使用量は、1,1,5,5-テトラアルコキシペンタン-3-オン1モルに対して、好ましくは1.0~20モル、更に好ましくは1.1~6.0モルである。

【0013】

本発明の環化反応は、溶媒の存在下又は非存在下において行われる。溶媒を使用する場合には、反応を阻害しないものならば特に限定されず、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、エチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類；*N,N'*-ジメチルイミダゾリジノン等の尿素類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。なお、これらの溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

【0014】

前記溶媒の使用量は、反応液の均一性や攪拌性により適宜調節するが、1,1,5,5-テトラアルコキシペンタン-3-オン1gに対して、好ましくは0~50g、更に好ましくは0~10gである。

【0015】

本発明の反応は、例えば、1,1,5,5-テトラアルコキシペンタン-3-オン及び酸を混合して、攪拌しながら反応させる等の方法によって行われる。なお、その際の反応温度は、好ましくは-20~100℃、更に好ましくは-5~60℃であり、反応圧力は特に制限されない。

【0016】

なお、最終生成物であるピラン-4-オンは、反応終了後、例えば、濾過、中和、抽出、濃縮、蒸留、再結晶、晶析、カラムクロマトグラフィー等の一般的な方法によって単離・精製される。

【実施例】

【0017】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0018】

参考例1 (1,1,5,5-テトラメトキシペンタン-3-オンの合成)

攪拌装置及び滴下漏斗を備えた内容積500mlのガラス製フラスコに、ナトリウムメトキシド37g(0.68mol)及びトルエン200mlを加え、液温を15℃以下に保ちながら、1-メトキシ-1-ブテン-3-オン50g(0.50mol)とギ酸メチル60g(1.0mol)の混合液をゆるやかに滴下した。滴下終了後、攪拌しながら、15℃以下にて1時間、室温にて3時間反応させた。その後、反応溶液を減圧下で濃縮し、濃縮液にメタノール50mlを加え、液温を15℃以下に保ちながら

、98%硫酸60g(0.6mol)をゆるやかに滴下して、攪拌しながら、室温にて5時間反応させた。反応終了後、50%水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和した後に析出した固体を濾過し、得られた濾液を濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル=10:1）で精製して、橙色液体として、1,1,5,5-テトラメトキシペンタン-3-オン18.5gを得た（単離収率：18%）。

1,1,5,5-テトラメトキシペンタン-3-オンの物性値は以下の通りであった。

【0019】

CI-MS(m/e) ; 175(M-Ome)

¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)) ; 2.76(4H, d, J=5.6Hz)、3.36(12H, s)、4.79(2H, t, J=5.6Hz)

【0020】

実施例1（ピラン-4-オンの合成）

攪拌装置及び滴下漏斗を備えた内容積10mlのガラス製フラスコに、参考例1と同様な方法で合成した1,1,5,5-テトラメトキシペンタン-3-オン1.0g(4.8mmol)を加え、氷浴中、12mol/l塩酸1.2ml(14.1mmol)をゆるやかに滴下した。滴下終了後、室温にて4時間反応させた。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析（内部標準法）したところ、ピラン-4-オンが0.45g生成していた（反応収率：97%）。

【0021】

実施例2（ピラン-4-オンの合成）

攪拌装置及び滴下漏斗を備えた内容積10mlのガラス製フラスコに、参考例1と同様な方法で合成した1,1,5,5-テトラメトキシペンタン-3-オン1.0g(4.8mmol)を加え、氷浴中、98%ギ酸5ml(130mmol)をゆるやかに滴下した。滴下終了後、室温にて19時間反応させた。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析（内部標準法）したところ、ピラン-4-オンが0.45g生成していた（反応収率：97%）。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明は、ピラン-4-オンの製造法に関する。ピラン-4-オンは、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、安価な原料より、簡便な方法によって、高収率でピラン-4-オンを得る、工業的に好適なピラン-4-オンの製造法を提供することである。

【解決手段】 本発明の課題は、酸の存在下、1,1,5,5-テトラアルコキシペンタン-3-オンを環化反応させることを特徴とする、ピラン-4-オンの製造法によって解決される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-110674
受付番号	50400571846
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成16年 4月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 4月 5日
【手数料の表示】	
【納付金額】	16,000円

特願 2004-110674

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県宇部市大字小串1978番地の96
氏 名	宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018949

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-110674
Filing date: 05 April 2004 (05.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.